

Han Sol CHO et al.  
10/807,338  
March 24, 2004  
B.S.K.B.

703-265-8000  
Sheet 1 of 2



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

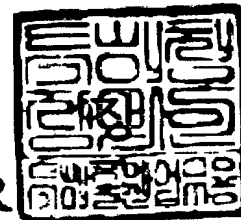
출원번호 : 10-2003-0018165  
Application Number  
출원년월일 : 2003년 03월 24일  
Date of Application MAR 24, 2003  
출원인 : 삼성전자주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.

2004년 04월 14일

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

특 허 청

COMMISSIONER



온라인발급문서(발급문일자:2004.04.14 발급번호:5-5-2004-006584414)

**【서지사항】**

<b>【서류명】</b>	특허출원서
<b>【권리구분】</b>	특허
<b>【수신처】</b>	특허청장
<b>【참조번호】</b>	0002
<b>【제출일자】</b>	2003.03.24
<b>【발명의 명칭】</b>	플라스틱 광섬유의 처리 방법
<b>【발명의 영문명칭】</b>	Method for Treating Plastic Optical Fiber
<b>【출원인】</b>	
<b>【명칭】</b>	삼성전자 주식회사
<b>【출원인코드】</b>	1-1998-104271-3
<b>【대리인】</b>	
<b>【성명】</b>	김학제
<b>【대리인코드】</b>	9-1998-000041-0
<b>【포괄위임등록번호】</b>	2000-033491-4
<b>【대리인】</b>	
<b>【성명】</b>	문혜정
<b>【대리인코드】</b>	9-1998-000192-1
<b>【포괄위임등록번호】</b>	2000-033492-1
<b>【발명자】</b>	
<b>【성명의 국문표기】</b>	조한솔
<b>【성명의 영문표기】</b>	CHO, Han Sol
<b>【주민등록번호】</b>	700517-1119825
<b>【우편번호】</b>	305-728
<b>【주소】</b>	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 109동 1008호
<b>【국적】</b>	KR
<b>【발명자】</b>	
<b>【성명의 국문표기】</b>	조성헌
<b>【성명의 영문표기】</b>	CHO, Sung Hen
<b>【주민등록번호】</b>	610330-1466517
<b>【우편번호】</b>	305-728
<b>【주소】</b>	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 108동 206호
<b>【국적】</b>	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 황진택  
【성명의 영문표기】 HWANG, Jin Taek  
【주민등록번호】 650820-1535246  
【우편번호】 305-728  
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 462-5 세종아파트 109-1106  
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김무겸  
【성명의 영문표기】 KIM, Mu Gyeom  
【주민등록번호】 710820-1029621  
【우편번호】 442-740  
【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을아파트 154동 401호  
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 한욱  
【성명의 영문표기】 HAN, Ouck  
【주민등록번호】 770414-1101017  
【우편번호】 305-728  
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 111-602  
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 라병주  
【성명의 영문표기】 RA, Byoung Joo  
【주민등록번호】 720517-1260619  
【우편번호】 442-740  
【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을아파트 140동 802호  
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 최진성  
【성명의 영문표기】 CHOI, Jin Sung  
【주민등록번호】 660216-1845717

【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 109-901
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박용영
【성명의 영문표기】	PARK, Yong Young
【주민등록번호】	690110-1068715
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 109동 203호
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.대리인 김학제 (인)대리인 문혜정 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	14 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원
【합계】	29,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

**【요약서】**

**【요약】**

본 발명은 플라스틱 광섬유의 처리 방법에 대한 것으로서, 보다 상세하게는 (a) 플라스틱 광섬유를 챔버 내에 장착하는 단계; (b) 상기 챔버 내로 어닐링 매질을 투입하여 광섬유를 어닐링 하는 단계; 및 (c) 플라스틱 광섬유에 버블형성이나 손상이 없도록 어닐링 매질을 챔버로부터 제거하는 단계로 이루어지는 플라스틱 광섬유의 처리 방법에 관한 것이며, 본 발명에 의해 광통신용 플라스틱 광섬유의 어닐링에 의해 광학 특성이 향상되는 새로운 방법을 제공할 수 있다.

**【대표도】**

도 1

**【색인어】**

플라스틱 광섬유, 어닐링, 초임계 유체, 이산화탄소, 광손실

【명세서】

【발명의 명칭】

플라스틱 광섬유의 처리 방법 {Method for Treating Plastic Optical Fiber}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 이산화탄소의 상평형도를 나타내는 도면, 및

도 2는 본 발명의 실시예에서 플라스틱 광섬유가 고압 챔버 내에 장착되는 양상을 나타낸 도면이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<3> 본 발명은 플라스틱 광섬유의 처리 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 초임계 조건 또는 이에 근접하는 조건에서 플라스틱 광섬유를 어닐링시켜 플라스틱 광섬유의 광학 특성이 향상되는 새로운 방법에 관한 것이다.

<4> 통신용 광섬유는 광 신호의 전달 양식에 따라 단일모드(single-mode) 섬유 및 다중모드(multi-mode) 섬유로 구분된다. 현재 사용되는 장거리 고속 통신용 광섬유의 대부분은 석영 유리를 기본 물질로 한 스텝 인덱스 단일모드(step-index single-mode) 광섬유이며, 상기 유리 광섬유는 그 직경이 5~10 $\mu$ m에 불과한 미세 굵기를 갖는다. 따라서, 이러한 유리 광섬유는 정렬(alignment) 및 연결(connection)이 매우 곤란하여 이로 인한 비용 손실이 크다. 반면, 단일

모드 광섬유보다 직경이 큰 다중모드 유리 광섬유의 경우, LAN(local area network)과 같은 단거리 통신용으로 사용될 수는 있으나, 연결 등에 소요되는 비용이 높고 깨지기 쉬운 단점 등으로 인하여 널리 사용되기에는 어려움이 많았다. 따라서, 트위스티드 페어(twisted pair) 또는 동축 케이블(coaxial cable)과 같은 금속선(cable)이 LAN과 같이 200m내의 단거리 통신에 주로 사용되었다. 그러나, 금속선은 정보 전달속도(또는 전송대역폭(bandwidth))가 최대 약 150Mbps 정도에 그치므로 2000년대의 ATM(Asynchronous Transfer Mode) 기준인 625Mbps에 도달할 수 없기 때문에 미래의 전달속도 기준을 만족시킬 수 없었다. 상기 이유로 일본과 미국 등에서 지난 10여년에 걸쳐 LAN과 같은 단거리 통신에 사용할 수 있는 고분자 소재의 광섬유 개발에 많은 노력 및 투자가 있어 왔다. 고분자 광섬유(POF)는 고분자 물질의 유연성 때문에 그 직경이 유리 광섬유보다 100배 이상 큰 0.5~1.0mm 정도에 이를 수 있기 때문에 정렬 또는 연결이 용이하고, 압출성형으로 제조되는 고분자 소재 연결부품(connectors)을 사용할 수 있어서 커다란 비용절감을 예상할 수 있다.

<5> 한편, 플라스틱 광섬유는 반경방향의 굴절률 변화가 계단형인 스텝 인덱스(step-index, SI) 구조, 또는 굴절률이 반경방향으로 점차적으로 변하는 그레디드 인덱스(graded-index, GI) 구조를 가질 수 있으나, SI형 플라스틱 광섬유는 모달 분산(modal dispersion)이 크기 때문에 시그날의 전달속도(또는 전송대역폭)가 금속선(cable)보다 빠를 수 없는 반면, GI형 플라스틱 광섬유는 모달 분산(modal dispersion)이 작기 때문에 높은 대역폭을 가질 수 있다. 따라서, GI형 플라스틱 광섬유는 굵은 직경에서 비롯되는 비용절감의 효과와 작은 모달 분산으로 인한 높은 정보 전달속도로 인해 단거리 고속 통신용 매체로서 적합하다고 알려져 있다.

<6> 플라스틱 광섬유의 광손실은 석영계 광섬유에 비해 상대적으로 높은 편인데 이것은 주로 고분자내에 존재하는 C-H 흡수에 의한 것으로 광원의 파장에 크게 의존하는 값이며, 보통 PMMA

의 경우 650nm의 광원에서 이론적으로 최소 70 dB/km를 넘는다. 또한 농도 변동(density fluctuation)에 의한 레일리 산란(Rayleigh scattering) 등에 의한 광손실도 10 dB/km를 넘는다. 이러한 본질적인(intrinsic) 광손실과는 달리 제조시 외부적인 요인에 의한 (extrinsic) 광손실이 있을 수 있는데 미반응 모노머 등의 불순물에 의한 광손실이 있을 수 있다. 이러한 광손실 요인들을 모두 합치면 실제 제조되는 플라스틱 광섬유의 광손실은 150dB/km 정도가 가장 낮은 값이다.

<7> 통신용 플라스틱 광섬유, 그중에서도 반경방향으로 굴절률이 변하는 플라스틱 광섬유의 제조 방법에는 주로 원하는 굴절률 분포를 가지는 원통형의 고분자 막대, 즉 모재를 제조한 후 이것을 퍼니스에서 가열하면서 열연신하는 방법이 주로 쓰인다.("Plastic Optical Fiber: An Introduction to Their Technological Processes and Applications", J. Zubira and J. Arrue, Optical Fiber Technol. vol.7 (2001) pages 101-140 참조). 열연신에 의한 광섬유의 인출과정은 퍼니스의 온도, 모재투입 속도 및 광섬유 인출속도가 잘 맞아야 되는 과정인데 이러한 과정 중에 플라스틱 광섬유에 가해지는 인출 장력 (drawing tension)이 큰 경우 광손실이 증가하는 경우가 있다. 또한 인출시 인출 장력이 큰 플라스틱 광섬유는 유리전이 온도 근방이나 그 이상에서 어닐링을 해 주게 되면 잔류 응력이 풀어지면서 플라스틱 광섬유의 길이가 짧아지기도 한다 ("High Temperature Resistant Graded-Index Polymer Optical Fiber", M. Sato et al., J. Lightwave Technol., vol.18, (2000), pages 2139-2145 참조). 이는 그만큼 플라스틱 광섬유의 인출과정에서 고분자 사슬의 배향이 있음을 말해 주는 것이다. 이러한 고분자 사슬의 배향이 얼마만큼 플라스틱 광섬유의 광학특성에 영향을 주는 지에 관한 보고는 거의 없지만, 일반적으로 알려지기로는 분자량이 높은 모재를 제조하여 열연신하는 경우에 광손실이 큰 것으로 알려져 있다. 또한 열연신 생산성을 높이기 위해 빠른 속도로 인출을 하게 되면 인출 장력이



증가하므로 우수한 성능의 플라스틱 광섬유를 제조하기 힘들어진다. 그러므로 실제로는 기계적 물성이 뛰어나면서도 광학성능이 우수한 플라스틱 광섬유를 생산성이 높게 제조할 수 있는 분자량 범위는 열연신이 가능한 분자량 범위보다도 좁다고 할 수 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <8> 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 플라스틱 광섬유를 어닐링하여 광손실을 낮추는 새로운 방법을 제공함을 목적으로 한다.
- <9> 즉, 본 발명은 (a) 플라스틱 광섬유를 채임버 내에 장착하는 단계; (b) 상기 채임버 내로 어닐링 매질을 투입하여 광섬유를 어닐링 하는 단계; 및 (c) 플라스틱 광섬유에 버블형성이나 손상이 없도록 어닐링 매질을 채임버로부터 제거하는 단계로 이루어지는 플라스틱 광섬유의 처리 방법에 관한 것이다.
- <10> 본 발명의 다른 측면은 상기 방법에 의해 처리된 플라스틱 광섬유에 대한 것이다.

【발명의 구성】

- <11> 이하에서 하기에 첨부되는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <12> 본 발명에서 "어닐링"은 플라스틱 광섬유의 광학특성의 향상을 유도할 수 있을 정도의 시간동안 어닐링 매질 속에 특정한 온도와 압력조건하에 담구어 두는 행위로 정의된다.
- <13> 고압 이산화탄소하에서 여러 가지 고분자들의 유리 전이 온도가 낮아진다는 사실은 잘 알려진 사실로서, 일반적인 어탁틱 (atactic) PMMA의 경우 110℃ 정도의 유리전이 온도를 보이

다가 초임계 이산화탄소에서 완전히 팽윤되게 되면 유리전이 온도가 275K까지 떨어지게 된다. (R.G. Wissinger, M.E. Paulaitis, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 29 1991 631-633) 초임계상이 아니더라도 고압 이산화탄소하에서는 보통 65℃ 정도로 유리전이 온도가 낮아진다는 보고도 있다. 또한 PMMA의 경우 반복 단위 (repeating unit)내의 카르보닐 (carbonyl) C=O bond에 이산화탄소가 흡착된다는 사실이 알려져 있다. ("The effect of carbonyl group on sorption of CO<sub>2</sub> in glassy polymers" Y. T. Shieh and K. H. Liu, J. Supercritical Fluid, (2003) to be appeared)

<14> 본 발명자들은 이러한 사실로부터 플라스틱 광섬유를 초임계 조건 또는 이와 유사한 조건의 어닐링 매질에 의해 어닐링 함에 의해 광학적 특성이 향상됨을 발견하여 본 발명을 완성하였다. 상기 어닐링 처리에 의해 플라스틱 광섬유 내에 남아 있는 미반응성 모노머가 제거되고, 플라스틱 광섬유 내에 형성된 불연속 또는 층간 구조를 연속적인 물성으로 변화시키며, 잔류응력을 풀어주어 제조된 플라스틱 광섬유의 광학특성이 향상될 수 있다. 또한 어닐링 매질이 플라스틱 광섬유 속에 흡착(sorption)되는 경우 압력이 대기압으로 낮추어진 후에도 고분자 내에 남아 있는 어닐링 매질이 고분자 사슬의 배향을 방해하여 광손실을 낮추는 효과를 가져올 수 있다.

<15> 본 발명에 의한 방법이 적용되는 플라스틱 광섬유는 그레이디드 인덱스 또는 스텝 인덱스 형태임을 가리지 않으며, 비정질 고분자로 형성되어 열연신의 방법에 의해 제조된 것은 어느 것이나 사용될 수 있다.

<16> 상기 플라스틱 광섬유로서는, 구체적으로는 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 테플론 AF, 또는 사이톱(Cytop)과 같은 투과성이 좋은 비정질 고분자로 형성된 것이 적용될 수 있다.

- <17> 플라스틱 광섬유를 어닐링하는 매질로는 플라스틱 광섬유를 형성하는 고분자 물질에 용매(solvent) 또는 비용매(non-solvent)인 물질을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- <18> 어닐링 매질로는 초임계 유체 또는 이에 근접하는 조건을 가지는 액상 또는 기상의 유체를 사용할 수 있으며, 또한 어닐링 매질의 상이 변화되도록 온도 및 압력 조건을 변화시키면서 플라스틱 광섬유의 어닐링을 진행시킬 수 있다. 특히 어닐링 매질을 액상에서 기상으로 바꾸고자 할 때, 초임계상을 거치게 되면 급격한 상의 변화가 없으므로 소재의 상세구조(morphology)의 안정성을 유지하는데 유리한 점이 있다.
- <19> 본 발명에서 사용되는 어닐링 매질의 구체적인 예로서는  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CHF}_3$ , 이소프로판올 등의 초임계 유체를 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 보다 바람직하게는 초임계 이산화탄소(supercritical  $\text{CO}_2$ )를 사용한다. 초임계 이산화탄소는 환경 친화적이고, 초임계 조건이 상대적으로 어렵지 않으며, 대부분의 유기물질을 잘 용해시키고, 대부분의 비정질 고분자를 팽윤시키므로 어닐링 매질로 쓰기에 유리하다.
- <20> 이산화탄소의 임계 온도 및 압력은 도 1의 이산화탄소 상평형도에서 보는 바와 같이 각각  $31.1^\circ\text{C}$  및  $72.0\text{ atm}$ 인데, 본 발명에서 어닐링 매질로 적용되기에 유용한 이산화탄소의 온도 및 압력 조건은 대략적으로  $30\sim 100^\circ\text{C}$  및  $50\sim 500\text{ atm}$ , 보다 바람직하게는  $35\sim 60^\circ\text{C}$  및  $80\sim 150\text{ atm}$  으로서, 상기에서 언급된 바와 같이 초임계 조건뿐만이 아니라, 이에 근접하는 범위의 기상 및 액상 이산화탄소도 어닐링 매질로 적용가능하다.
- <21> 본 발명에서 보다 나은 어닐링 효과를 유도하기 위하여 어닐링 매질의 온도와 압력을 일정하게 유지하는 것뿐만 아니라 어닐링 과정 중에서 압력과 온도를 주기함수 또는 비 주기함수에 따라서 변화시키는 것도 가능하다.

<22> 광섬유의 어닐링이 완료된 이후에 챔버로부터 어닐링 매질을 제거한다. 어닐링 매질을 제거하는 과정은 온도와 압력 조건을 서서히 낮추면서 어닐링 매질을 방출함으로서 가능한데, 이때 광섬유에 버블이 형성되거나 손상되는 현상이 없도록 온도 및 압력의 하강속도를 조절하여야 한다. 방출시 온도 및 압력의 하강 속도는 사용되는 어닐링 매질의 종류에 따라서 달라진다. 방출이 완료된 후 제조 목적에 따라 진공설비가 갖추어진 오븐 내에서 어닐링 매질을 완전히 제거해 주는 것도 가능하다.

<23> 하기에 본 발명을 실시예에 의하여 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

<24> 실시예 1~5:

<25> 고압 챔버 내에 중량 평균 분자량이 100,000 이고 분자량분포가 2.1이며 직경이 1mm인 SI형 플라스틱 광섬유 30m를 도 2에서 표시된 바와 같이 세 개의 핀(21)에 걸쳐 놓은 상태로 장착하여 어닐링을 실시하였다. 어닐링 매질로는 이산화탄소를 사용하였고, 고압 챔버 내의 온도 및 압력 조건은 표 1에 명시된 바와 같이 조절하였다. 실시예 5의 경우는 이산화탄소 초임계상과 기체상의 두 곳 사이를 반복해서 옮겨가며 어닐링하였다. 온도와 압력을 변경할 시에는 모두 3 °C/min 와 2 atm/min의 속도로 변경하였다. 어닐링 후 진공펌프를 통해 셀 내부를 진공상태로 하고 1시간동안 처리한 후 다시 아르곤 가스를 대기압으로 주입하여 셀에서 어닐링 처리한 플라스틱 광섬유를 빼 내었다. 어닐링 처리전에 1mW 650nm RCLED로 30m 통과한 후의 광량과 어닐링 후 같은 조건으로 측정한 광량을 서로 비교하여 어닐링의 효과를 보였다.

## &lt;26&gt; 【표 1】

실시예	어닐링 조건 (온도: °C/압력: atm/시간: min)	광손실 (단위 dB/km)		
		어닐링전	어닐링후	차이
1	(45/70/240)	210	190	-30
2	(45/70/120)	210	195	-15
3	(40/50/240)	210	205	-5
4	(20/80/30) → (45/80/5) → (45/60/120)	210	195	-15
5	(45/80/5) ↔ (45/60/5) 반복 20회	210	170	-40

## 【발명의 효과】

<27> 본 발명의 방법에 의해 광통신용 플라스틱 광섬유를 어닐링함에 의해 광섬유 인출시 분자 배향 및 잔류 응력에 의한 광손실을 낮추는 방법을 제공할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (a) 플라스틱 광섬유를 챔버 내에 장착하는 단계;
- (b) 상기 챔버 내로 어닐링 매질을 투입하여 광섬유를 어닐링 하는 단계; 및
- (c) 플라스틱 광섬유에 버블형성이나 손상이 없도록 어닐링 매질을 챔버로부터 제거하는 단계로 이루어지는 플라스틱 광섬유의 처리 방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 플라스틱 광섬유가 비정질의 투과성 고분자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유의 처리 방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 플라스틱 광섬유가 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 테플론 AF, 또는 사이톱(Cytot)으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유의 처리 방법.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 어닐링 매질로서 광섬유 재료에 대해 용매 또는 비용매인 물질을 단독으로 또는 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유의 처리 방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 어닐링 매질이 초임계상(supercritical phase)이거나, 또는 이에 근접하는 액상(liquid phase) 또는 기상(vapor phase)인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유의 처리 방법.

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 상기 (b)단계에서 어닐링 매질의 상이 변화되도록 어닐링 매질의 온도 및 압력 조건이 변화되는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유의 처리 방법.

【청구항 7】

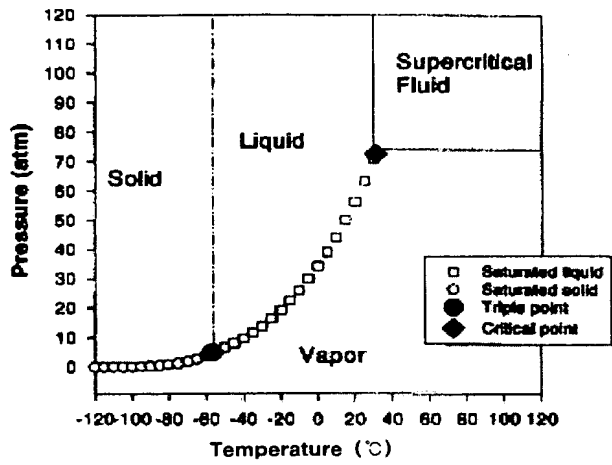
제 1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 어닐링 매질의 온도와 압력을 주기함수 또는 비 주기함수에 따라서 변화시키는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유의 처리 방법.

【청구항 8】

제 1항의 방법에 의해 처리된 플라스틱 광섬유.

【도면】

【도 1】



【도 2】

